

5,5,5-Trifluor-3-methyl-1-phenyl-4-trifluormethyl-3-aza-1-penten-phosphonsäure-dimethylester (5a)

5.34 g (20 mmol) (1a)^[1] werden mit 2.48 g (20 mmol) Trimethylphosphit (4a) fünf Tage bei Raumtemperatur stehengelassen. Danach wird aus CCl₄ umkristallisiert; Ausbeute 4.0 g (51%) (5a).

Eingegangen am 2. November 1971 [Z 571]

[1] Additionsreaktionen an trifluormethyl-substituierte 2-Aza-1,3-butadiene, 2. Mitteilung. – Als 1. Mitteilung gilt: K. Burger, G. George u. J. Fehn, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

[2] K. Burger, vorgetragen beim 6. Internat. Symposium on Fluorine Chemistry, Juli 1971, Durham, England.

[3] K. Burger, G. Dirnsteiner u. J. Fehn, Liebigs Ann. Chem. 747, 45 (1971).

[4] K. Burger, J. Fehn u. E. Moll, Chem. Ber. 104, 1826 (1971).

[5] S. O. Grim u. J. H. Ambrus, J. Org. Chem. 33, 2993 (1968).

[6] A. J. Speziale u. K. W. Ratts, J. Org. Chem. 28, 465 (1963).

[7] G. George, Diplomarbeit, Technische Universität München 1971.

[8] Herrn Priv.-Doz. Dr. A. Schmidpeter, Universität München, danken wir für die Aufnahmen der ³¹P-NMR-Spektren.

[9] F. Ramirez, O. P. Madan u. S. R. Heller, J. Amer. Chem. Soc. 87, 731 (1965).

[10] A. M. Aguiar u. D. Daigle, J. Org. Chem. 30, 3527 (1965); W. A. Anderson, R. Freeman u. C. A. Reilly, J. Chem. Phys. 39, 1518 (1963); S. Cawley u. S. S. Danyluk, J. Phys. Chem. 68, 1240 (1964); S. L. Manatt, G. L. Jutinall u. D. D. Ellemann, J. Amer. Chem. Soc. 85, 2664 (1963).

[11] F. Ramirez u. G. V. Loewengart, J. Amer. Chem. Soc. 91, 2293 (1969).

[12] A. Michaelis u. R. Kaehne, Ber. dtsch. chem. Ges. 31, 1048 (1898); A. E. Arbusov, J. Russ. Phys. Chem. Soc. 38, 687 (1906).

[13] W. Gerrard u. W. J. Green, J. Chem. Soc. 1951, 2550.

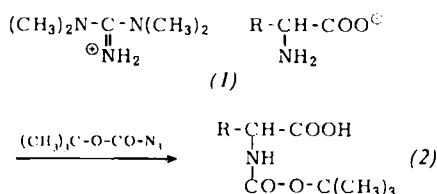
[14] F. Weygand, W. Steglich, I. Lengyel, F. Fraunberger, A. Maierhofer u. W. Oettmeier, Chem. Ber. 99, 1944 (1966).

Vereinfachte Synthese einiger

Boc-Aminosäuren^{[1][**]}

Von Akhtar Ali, Falk Fahrenholz und Boris Weinstein^[*]

Bekanntlich sind tert.-Butyloxycarbonyl-(Boc-)Aminosäuren häufig verwendete Zwischenprodukte für die Peptidsynthese; es gibt mehrere Methoden für ihre Darstellung^[2]. Wir fanden jetzt, daß auch bei der Reaktion der 1,1,3,3-Tetramethylguanidinium-Salze einiger Aminosäuren (1) mit tert.-Butyloxycarbonylazid^[3] in Dimethylformamid als Lösungsmittel Boc-Aminosäuren (2) entstehen. Die hier wiedergegebene einfache Vorschrift erlaubt eine bequeme Aufarbeitung und ergibt eine Reihe von Boc-Aminosäuren (Tabelle) in ausgezeichneten Ausbeuten. Die Boc-Derivate von Ala, Asp, Asn, Glu, Gln und Tyr erhielten wir dagegen nur in mäßigen Ausbeuten.



[*] Dr. A. Ali, Dr. F. Fahrenholz und Prof. Dr. B. Weinstein
Department of Chemistry
University of Washington
Seattle, Washington 98195 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde durch Grant GM-12616 der National Institutes of Health, U.S. Department of Health, Education and Welfare, unterstützt.

Verb.	Ausb. (%)	Fp (°C) des Rohprodukts
Boc-Ala-OCH ₃	80	33–34
Boc-Arg(NO ₂)	82	122–124
Boc-Cys[p-OCH ₃ (Bzl)]-DCHA [a]	90	132
Boc-Glu(OBzl)-DCHA	87	139–140
Boc-Leu	94	Öl [c]
Boc-Lys(Z)-DCHA [b]	82	154–155
Boc-Met	100	Sirup
Boc-Phe	78	85–86
Boc-Pro	93	134–135
Boc-Ser(C ₄ H ₉)	100	Öl [c]

[a] Bzl = Benzyl, DCHA = Dicyclohexylammonium.

[b] Z = Benzyloxycarbonyl.

[c] Erstarrt nach einigen Tagen.

Arbeitsvorschrift:

11.5 g (0.1 mol) Prolin wurden in 200 ml Dimethylformamid und 23 g (0.2 mol) 1,1,3,3-Tetramethylguanidin suspendiert. Zu dieser Mischung wurden unter Rühren und Kühlung im Eisbad 21.5 g (0.15 mol) tert.-Butyloxycarbonylazid innerhalb von 30 min getropft, wobei Lösung eintrat. Der Ansatz wurde noch drei Tage bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand in 500 ml Äthylacetat und 200 ml 20-proz. Citronensäure-Lösung aufgenommen. Die wäßrige Phase wurde abgetrennt, nochmals mit 300 ml Äthylacetat extrahiert und die vereinigten Auszüge dreimal mit je 200 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingengt. Die Kristallisation des Rückstandes aus Äthylacetat/Petroläther ergab 20.0 g (93%) N-tert.-Butyloxycarbonylprolin.

Eingegangen am 3. November 1971 [Z 564]

[1] Aminosäuren und Peptide, 30. Mitteilung. – 29. Mitteilung: D. Stenenson, R. M. Cook u. B. Weinstein, Internat. J. Protein Res. 4 (1972), im Druck.

[2] Siehe z. B. C. Birr u. R. Frodl, Synthesis 1970, 474; B. Rzeszotarska u. S. Wiejak, Liebigs Ann. Chem. 716, 216 (1968); E. Schnabel, H. Herzog, P. Hoffmann, E. Klauke u. I. Ugi, ibid. 716, 175 (1968).

[3] K. Sakai u. J.-P. Anselme, J. Org. Chem. 36, 2387 (1971); M. A. Insalaco u. D. S. Tarbell, Org. Synthesis 50, 9 (1970); L. A. Carpino, B. A. Carpino, P. J. Crowley, C. A. Giza u. P. H. Terry, ibid. 44, 15 (1964).

Cyclovinyloge [2π → 2σ]-Photoadditionen^[**]

Von Gerd Kaupp^[*]

Vor kurzem wurde der zweistufige Verlauf formal symmetrierlaubter [π₂ + π₂]-Singulettphotoadditionen bei intramolekularen Modellen kinetisch nachgewiesen^[1]. Wir berichten jetzt über analoge Mechanismen bei einigen cyclovinylogen^[2] [2π → 2σ]-Photoadditionen.

Elektronenarme Alkene (2) lassen sich photochemisch im Sinne einer [4π + 2π]-Reaktion an Anthracen (1) zu (4) oder (5) addieren (s. Tabelle). Sie konkurrieren dabei mit der [4π + 4π]-Dimerisierung von (1) zu (6). Bei der selektiven Anregung von (1) (λ > 330 nm) bildet sich aus Fumar-[trans-(2b)] und Maleinsäure-dimethylester [cis-(2b)] überwiegend das stabilere trans-Addukt (4b) [(4b)/(5b) ≈ 98/2]^[2]; mit Zimtsäure-methylester [trans-

[*] Dr. G. Kaupp
Chemisches Laboratorium der Universität
78 Freiburg, Albertstraße 21

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.